

JP59223731

Publication Title:

FORMATION OF THIN METALLIC FILM ON SURFACE OF SYNTHETIC RESIN MOLDING AND PRODUCT OBTAINED THEREBY

Abstract:

PURPOSE: To form simultaneously both a layer for preventing plasticizer bleed-out and a vacuum-metallized layer on the surface of a molding, by simultaneously crosslinking and vacuum-metallizing the surface of a synthetic resin molding in a specified atmosphere.

CONSTITUTION: A synthetic resin molding 7 is set on a base 1 within a high-frequency ion plating apparatus or the like. The atmosphere within the apparatus is evacuated through a vacuum pump 12 and then the pressure in the apparatus is maintained at 10^{-4} -10 Torr by supplying an inorganic gas, e.g., CO, from a gas inlet 4. A low-temperature plasma is generated by applying a power of 50-500W to a high-frequency discharge coil 5 and at the same time metal 8 in an evaporation layer 2 is evaporated by energizing a heater 3 to form a crosslinked layer 15 for preventing plasticizer bleed-out and a vacuum-metallized layer 13 on the surface of the molding 16.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—223731

⑤ Int. Cl.³

C 08 J 7/04

3/24

7/10

C 23 C 13/02

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

7446—4 F

7248—4 F

7446—4 F

7537—4 K

④ 公開 昭和59年(1984)12月15日

発明の数 2

審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ 合成樹脂成形品表面への金属薄膜形成方法及び成形品

⑯ 発明者 熊谷享

武蔵野市吉祥寺南町 2—24—11

⑰ 出願人 熊谷享

武蔵野市吉祥寺南町 2—24—11

⑱ 特願 昭58—97010

⑲ 出願 昭58(1983)6月2日

⑳ 代理人 弁理士 青木朗 外 3 名

明 細 書

1. 発明の名称

合成樹脂成形品表面への金属薄膜形成方法及び成形品

2. 特許請求の範囲

1. 無機ガスの低温プラズマ雰囲気中及び／又は、真空紫外光照射下にて合成樹脂成形品表面の樹脂架橋と蒸着とを同時に行なうことを特徴とする合成樹脂成形品表面への金属薄膜形成方法。

2. 無機ガスがCOである特許請求範囲第1項記載の方法。

3. 無機ガスがCOとArの混合である特許請求範囲第1項記載の方法。

4. 真空紫外の波長領域が100～250 nmである特許請求範囲第1項記載の方法。

5. 合成樹脂成形品が軟質塩化ビニル成形品である特許請求範囲第1項記載の方法。

6. 蒸着後の製品構造が最外層より蒸着金属層／軟質PVC架橋層／軟質PVC層の3層構造よりなる特許請求の範囲第6項記載の方法。

7. 軟質PVC層とその少なくとも片面に形成された金属蒸着層とを含み、前記軟質PVC層と金属蒸着層との界面に軟質PVC架橋層が存在することを特徴とする合成樹脂成形品。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、合成樹脂成形品表面への金属薄膜形成方法及び成形品に関するものであり、特に可塑剤を多量に含む軟質PVC成形品の表面に、可塑剤ブリードアウト防止架橋層と蒸着金属層とを同時に与える方法及び成形品に関するものである。

従来技術

一般に、合成樹脂成形品の蒸着に於いては、蒸着金属と当該成形品との接着性を上げる為、成形品表面をクロム酸混液、コロナ放電、低温プラズマ等の方法で処理している。しかし、クロム酸混液法に於いてはその廃液処理に問題があり、コロナ放電法に於いては成形品表面に付着している汚れ、或いは成形品内部より滲出してくる可塑剤等の接着性阻害物質を完全に除去・防止出来ないし、

又低温プラズマ処理に於いてはその工程がプラズマ処理と蒸着との2段階に分かれている為、製品原価の面からも、また中間品の保存方法でも問題が多い。

合成樹脂成形品のうち、特に軟質PVCを用いたものは、その易成形性、低コスト性、高強度性等の特徴から、広くあらゆる用途に使われている。しかし、軟質PVC成形品はその成形時に於いて、可塑剤、安定剤、充填剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防微剤、接着剤、顔料等を用途に応じて添加している為、これらの添加物が成形時の熱及び圧力に依って、或いは、放置時に於いては時間の経過と共に、成形品表面にブリードアウトして来るといふ欠点を有している。この欠点の為、PVCフィルムへの金属蒸着は、十分な接着性を得ることが出来ず、又初期的に良い接着性を示すものでも、時間の経過と共に金属が剝離してくるといふ欠陥があった。

発明の概要

本発明者は、このような問題を解決すべく鋭意

検討を重ねた結果、本発明を見出すに至った。

本発明は、無機ガスの低温プラズマ雰囲気中及び/又は真空紫外光照射下で蒸着を行うことを特徴とする合成樹脂成形品表面への金属薄膜形成方法を提供する。

ところで、低温プラズマ及び真空紫外光照射下での蒸着反応機構に於いては、現在未解明の部分も多い。しかし、本発明に於いては、紫外線が特に重要な役割を果たしていると考えられる。即ち、真空紫外光同様、低温プラズマに於いても、ガス原子が励起状態から遷移状態へ転移する際紫外線を発生する。これが、励起ガス原子に依る成形品表面のスパッタ清浄化と同時に表面層での架橋を促進していると考えられる。又、紫外線は、金属をも透過すると言ふ性質を有している為、すでに金属薄膜が形成されてしまった成形品部分に於いても更に架橋が進み、完全なブリードアウト防止層が形成される。この為、本発明に依る製品の接着性は、初期的にも又経済的に見ても、変化のない優れたものとなる。

発明の具体的説明

以下、この発明の詳細を説明する。

本発明の対象となる合成樹脂成形品としては、ポリ塩化ビニル及びその共重合体成形品、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン成形品、ポリエステル成形品、ポリアミド、ポリイミド及びその共重合体成形品、ポリウレタン成形品、MMA、BMA等のアクリル及びその共重合体成形品、ABS、SBR等の合成ゴム成形品等、全ての合成樹脂の分野で適用できるが、特にポリ塩化ビニル成形品及びABS、SBR等の合成ゴム成形品に於いてその効果が顕著で、好ましい。又、当該成形品であれば、その形態、製法及び配合組成に關しては、特に制約はない。

導入する無機ガスとしては、CO、CO₂、O₂、N₂、H₂及びAr、He等の不活性ガスが挙げられるが、特にCO及びCOとArとの混合物が効果的である。導入ガス量としては、器内圧力にして10⁻⁴～10 Torrが最適であり、これより高圧とすると蒸着金属の堆積率が極端に低下して、所定の金属

厚を得るのに長時間を要する結果となり、効率が悪い。又、これより低圧となると励起ガス原子に依るスパッタ清浄効果も悪く、又成形品表面に於ける架橋効率も低下し、良好な接着性を有する金属被膜を得ることが不可能となる。

蒸着させる金属としては、Al、Ti等の金属導体、ZnO、MgO等の金属酸化物、MoS等の金属硫化物等、金属一般に關して可能であり、目的や用途に応じて金属を選ぶことができ、特に制約を受けるものではない。低温プラズマ処理の方法としては、高周波放電、マイクロ波放電、コロナ放電等いずれの方法に依っても良いが、特に内部電極方式であることが望ましい。

次に第1図及び第2図を参照しながら、蒸着に用いる装置及び条件の詳細な説明を行なう。装置的には、高周波イオンプレーティング装置あるいは通常の真空蒸着装置に高周波放電用電極、直流印加電極及びガス導入管を設けたもの(第1図)及び高周波イオンプレーティング装置に於いて高周波電極の代りに水銀ランプを設けたもの(第

2図)でも良い。1は基盤(陰極)、2は蒸発槽(陽極)であり、各々の加熱温度は蒸発源、成形品の耐熱温度に依って決定される。又、蒸発槽はるつぼ方式でも、電子ビーム方式でも良く、図で示す装置に限定されるものではない。5は高周波放電用コイルであり、最適な処理電力は50~500Wであり、特に50~300Wであることが好ましい。5'は水銀ランプであり、最適な処理電力は100~500W、紫外線領域は100~250nmであり、特に好ましくは処理電力200~350W、紫外線領域100~200nmである。6は遮蔽板であり、特に材質は選ばないが、望ましくは基板側表面を AlMgF_2 等紫外線反射能を持った金属にてコーティングしてあるものが効率を高める為にも良い。9は直流電源であり、その印加電圧は0.05~5kVであり、最適値は、蒸着金属に依って決定される。

尚、第1図及び第2図において、3は加熱ヒータ、4はガス導入管、7は蒸着用試料、10はガスポンプ、11は高周波電源、11'は光誘振回路、

照射のみに依る架橋層を有するものでも良い。

このように、本発明で得られる各種蒸着成形物は、その応用範囲、用途も広く、例えば、軟質PVCフィルムにAlを蒸着したものは遮熱関係の壁材、保温・保冷袋、包装用フィルム等として今まで軟質PVCフィルムでは不可能とされた分野にも適用されるものと考えられる。

実施例

次に本発明の実施例を示す。

実施例1

処理サンプルとしてPVC(デンカSS-103)100重量部、DOP(ジオクチルフタレート)60重量部、EPS(エポキシ化大豆油)3重量部、Ba-Zn系安定剤2部で配合調整したものを、加熱ロールにて0.1mmのフィルムとし、これを試料とする。この物を第1図に示した装置内の所定の位置に設置し、いったん器内を 10^{-5} Torrまで排気した後、ガス導入管を通じてCO/Ar(混合比7/3)を入れ、器内の圧力が0.05Torrに保たれるようにし、消費電力200Wにてグロー放電を行なっ

12は真空ポンプ、13は熱電対である。処理時間としては、低温プラズマ雰囲気中で、蒸着を行なう場合20~80分が最適であり、これより短い場合には成形品表面の架橋層が薄く、満足出来る接着性、耐久性を有するものは得られないし、これより長い場合には励起ガス分子に依る金属表面のエッチングが進行し、平滑な表面が得られない。又、真空紫外光照射下で蒸着を行なう場合、10~60分が最適であり、これより短い場合、充分な膜厚の蒸着金属層が得られないし、これより長い場合成形品そのものの樹脂裂化を招く結果となる。

蒸着後の最終製品の形態は、特に軟質PVCに於いて、金属表面側から見て、蒸着金属層14、軟質PVC架橋層15及び軟質PVC層16からなる3層構造(第3図)を有し、軟質PVC架橋層が可塑性剤その他の接着性阻害物質の滲出防止層として作用する。又、用途に依っては、両面に金属蒸着層を設けても良いし、或いは片面が金属蒸着層でもう片面が低温プラズマ処理及び/又は真空紫外光

た。蒸着金属としてはAlを用い、直流印加電圧200V、基板温度80℃、るつぼ温度900℃の条件で蒸着を行なった。

金属とフィルムとの接着力は芥盤目法にて測定した。結果を第1表に示す。

(※注)芥盤目法；表面に樹脂又は金属をコーティングしたフィルムを1cm角に切り取り、タテ・ヨコ方向各々1mm間隔に切り込みを入れ、計100個のマスを作る。市販のセロテープを、そのフィルムに貼り付け、その上を荷重1kgの金属棒にて強く10回こすりつける。その後、セロテープを剥ぎ取り、コーティング物の剥離の具合を見る。剥離後状態は、残ったコーティング物のマス目の数(保持率；%)で表わす。

第 1 表

	処理方法	処理時間	保 持 率
試料 1	蒸着のみ	40分	2%
試料 2	プラズマ 中で蒸着	10分	25%
試料 3	同上	40分	100%

実施例 2

実施例 1 で用いたと同じ試料を第 2 図に示す装置内の所定の位置にセットし、器内排気後 CO/Ar (7/3) を、器内圧力にして 0.05 Torr となる様導入したのち、300 W の水銀ランプを用い波長 185 nm 又は 254 nm で紫外線処理を行なった。蒸着金属として Al を用い、印加電圧 200 V、基板温度 80℃、ろつ板温度 900℃ の条件で行なった。

接着性の評価は基盤目法で行なったが、接着性阻害物質の溶出影響を見る為、比較としてブリード促進試験を行なった試料についての測定も行なう。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

試料	処理方法	処理波長	処理時間	ブリード促進	保 持 率
試料 1	蒸着のみ	—	30分	無	2%
試料 4	紫外光照射 下で蒸着	185 nm	5分	無	32%
試料 5	同上	同上	5分	有	13%
試料 6	同上	同上	30分	無	100%
試料 7	同上	同上	30分	有	100%
試料 8	同上	254 nm	30分	無	79%
試料 9	同上	同上	30分	有	43%

(※注) ブリード促進試験；70℃ギヤオープン
中に1週間放置する。

以下余白

実施例 3

実施例 1 及び 2 に示した Al 蒸着 PVC フィルムで、グロー放電プラズマ処理及び真空紫外処理の効果を調べる為、可塑剤溶出試験を行なう。試験は次の手順で行なった。まず、Al 蒸着 PVC フィルムの Al を、リン酸溶液で、フィルム面を傷つけないよう丁寧に拭き取り、溶出試験容器の底に置く。これにヘキサン 50 ml を入れ、40℃にて5時間振とうした後、ジノニルフタレートを標準として、ヘキサン中に抽出された DOP をガスクロマトグラフィーにて分析した。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	抽出量
試料 1	212 mg
試料 2	86 mg
試料 3	12 mg
試料 4	53 mg
試料 6	11 mg
試料 8	38 mg

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法を実施するのに有用なグロー放電プラズマ処理装置の模式図、第2図は本発明の方法を実施するのに有用な真空紫外処理装置の模式図、第3図は本発明の方法で処理された軟質PVC成形品の断面模式図である。

1…基板(陰極)、2…ろつぼ(陽極)、3…加熱ヒータ、4…ガス導入管、5…高周波コイル、5'…水銀ランプ、8…蒸着用金属、9…直流電源、14…蒸着金属層、15…架橋樹脂層、16…樹脂層。

特許出願人

熊谷 亨

特許出願代理人

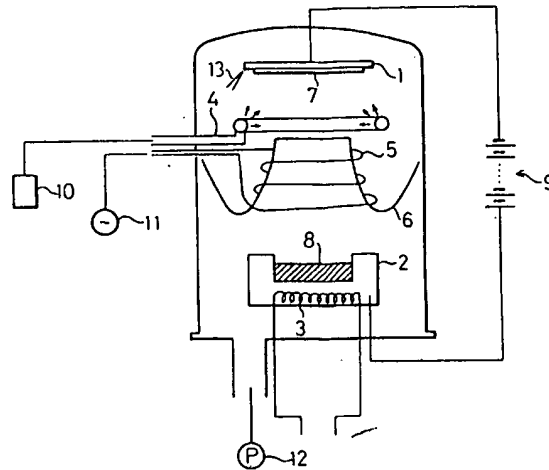
弁理士 青木 朗

弁理士 西 紹 和 之

弁理士 吉 田 維 夫

弁理士 山 口 昭 之

第1図



手続補正書

昭和58年10月12日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第097010号

2. 発明の名称

合成樹脂成形品表面への金属薄膜形成方法及び成形品

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏名 熊谷 亨
名 称

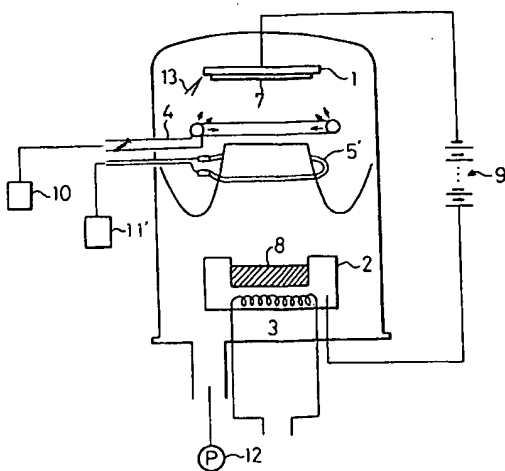
4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル
〒105 電話(504)0721

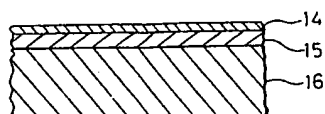
氏名 弁理士(6579) 青木 朗

(外 3 名)

第2図



第3図



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第4頁、6行目、「真空紫外光照射下」
とあるを『真空紫外光照射下』に補正する。
- (2) 明細書第4頁、19行目、「経済的」とある
を『経時的』に補正する。
- (3) 明細書第5頁、19行目、「高圧ととなると」^{とあるも}
『高圧となると』に補正する。
- (4) 明細書第8頁、11行目、「樹脂裂化」とあ
るを『樹脂劣化』に補正する。
- (5) 明細書第9頁、11行目、「(デンカ 88-
103)」とあるを『(デンカ 88-103)』
に補正する。
- (6) 明細書第10頁、17行目、「剝離膜状態」
とあるを『剝離の状態』に補正する。
- (7) 明細書第12頁、2行目、「1週間」とある
を『1週間』に補正する。